

Japan se Pat nt Laid-Op n No.58-61591
Laid-Open: April 12, 1983
Filed: Octob r 8, 1981
Title: CERAMIC HEATER
Applicant: Nippon Denso Co., Ltd.

The present invention relates to a ceramic heater having excellent durability, particularly provides a ceramic heater having a heating unit comprising a sintered body of mixed powder consisting of titanium carbide and aluminum oxide as major components.

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—61591

⑬ Int. Cl.³
H 05 B 3/14

識別記号

庁内整理番号
7708—3K

⑭ 公開 昭和58年(1983)4月12日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ セラミックヒータ

刈谷市昭和町1丁目1番地日本
電装株式会社内

⑯ 特 願 昭56—160818

⑰ 発 明 者 渥美守弘

⑱ 出 願 昭56(1981)10月8日

刈谷市昭和町1丁目1番地日本
電装株式会社内

⑲ 発 明 者 深沢剛

刈谷市昭和町1丁目1番地日本
電装株式会社内

⑳ 出 願 人 日本電装株式会社

刈谷市昭和町1丁目1番地

㉑ 発 明 者 山口俊三

㉒ 代 理 人 弁理士 大川宏

明 細 書

1 発明の名称 セラミックヒータ

2 特許請求の範囲

- (1) 炭化チタニウムと酸化アルミニウムとを主要成分とする混合粉末の焼結体で発熱体が構成されていることを特徴とするセラミックヒータ
- (2) 混合粉末は5重量%以下の酸化マグネシウム、7.5重量%以下のニッケルの1または2を含む特許請求の範囲第1項記載のセラミックヒータ
- (3) 炭化チタニウムの組成割合は15～50重量%であり、酸化アルミニウム組成割合は40～85重量%である特許請求の範囲第2項記載のセラミックヒータ

8 発明の詳細な説明

本発明は耐久性のすぐれたセラミックヒータに

関する。

従来より加熱又は烽火用の発熱体としてニッケルクローム合金材料が多用されている。そして非金属系の発熱体として炭化珪素、ジルコニア、モリブデンシリサイド、ランタンクロマイト、炭素等が市販されている。ニッケルクローム合金材料は、金属材料であるから酸化腐食を避けることが困難で、それ故に、発熱条件が制約される。またニッケルクローム合金材料は局部的な酸化腐食の進行により、発熱体の断面積が局部的に減少し、そこで局部的に高い熱発生が起り、自己破壊する場合がある。また上記した非金属系発熱体はその種類により耐酸化性が劣ったり製造コストが高いため使用が限られ、ニッケルクローム合金材料に見られるような普及性がない。

発明者等はニッケルクローム合金材料に代わる使用用途の広い安価で耐久性のある発熱材料の開発を進め、炭化チタンに着目した。

炭化チタンは周知の如く、耐熱製品、スロアウエイチップのような切削工具などのサーメ

ットの主成分として利用されるように、高温での機械的強度が大きく耐熱性がすぐれている。また熱膨張係数も $7.6 \times 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ と小さい。しかしながら、炭化チタニウムはその比抵抗が室温で $7 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 、 1000°C で $10^{-4} \Omega\text{cm}$ 程度であり、発熱体として比抵抗が小さすぎ、かつ千数百度の温度では耐熱性が悪いという欠点があった。発明者は炭化チタニウムに酸化アルミニウムを加えた混合粉末を焼結体とすることにより比抵抗を制御できることを見出し、本発明を完成したものである。

すなわち、本発明のセラミックヒータは炭化チタニウムと酸化アルミニウムとを主要成分とする混合粉末の焼結体で発熱体が構成されていることを特徴とするものである。

なお、ここでセラミックヒータとは上記した焼結体のみで構成された発熱体のみのもの、および他の基体に発熱体である焼結体が固着しているものも含めてセラミックヒータと称する。

本発明のセラミックヒータの特色をなす発熱体は炭化チタニウムと酸化アルミニウムの混合粉末

振動ミルで十分に粉碎混合して原料混合粉末を調製する。この段階で目的とする用途に応じて、造粒粉としたり溶液と混合してスリラーあるいはペーストとする。例えば棒状のセラミックヒータを製造する場合には、造粒粉を型内で加圧して圧密体を作る。薄板状セラミックヒータを製造する場合には、スリラーをドクターブレード法で薄板を作り、それを打ち抜いて所望の形状の薄板状グリーンコンパクトとする。又印刷ヒータの場合には、例えばアルミナ基板上にペーストをスクリーン印刷する。上記圧密体、グリーンコンパクトは必要な場合乾燥工程を経て $1650 \sim 1850^\circ\text{C}$ より好ましくは $1750 \sim 1800^\circ\text{C}$ の温度範囲で焼結する。なお、焼成は炭化チタニウムの酸化を防止するため非酸化性雰囲気、不活性雰囲気または 10^{-3} トール以下の真空下で行なり。上記した製造法で本発明のセラミックヒータを製造することができる。

本発明のセラミックヒータの発熱体となる焼結体の組成において炭化チタニウムおよび酸化アルミニウムに酸化マグネシウムを $0.05\% \sim 5\%$ 程度

を焼結体で得られる焼結体である。この焼結体とすることにより炭化チタニウムの比抵抗を発熱体として適当な比抵抗にまで効果的に高めることができる。例えば炭化チタニウム 100% (以下、 $\%$ は重量 $\%$ を意味する) の焼結体の比抵抗は $2.5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ であるが、炭化チタニウムに酸化アルミニウムを 20% 、 50% 、 70% 、 80% 、 90% など配合して得られる焼結体の比抵抗は 0.00017 、 0.0013 、 0.0043 、 0.0062 、 $8800 \Omega\text{cm}$ と高くなる。発熱体として使用できる配合割合は、全体を 100% とした場合、炭化チタニウム $10 \sim 80\%$ 、酸化アルミニウム $20 \sim 90\%$ より好ましい配合割合は炭化チタニウム $15 \sim 50\%$ 、酸化アルミニウム $50 \sim 85\%$ である。このような配合割合をもつ炭化チタニウムと酸化アルミニウムとの焼結体の比抵抗は 10^{-4} ないし数 Ωcm となり発熱体の比抵抗として好ましいものになる。

炭化チタニウムと酸化アルミニウムの焼結体の製造方法は、目的の組成割合とした炭化チタニウム粉末と酸化アルミニウム粉末をボールミルとか

配合すると組成の一定したセラミックヒータが得られる。これは、酸化マグネシウムが酸化アルミニウムの結晶の異常成長を抑制する作用があり、酸化アルミニウムの結晶の過大成長により粒界移動に伴った炭化チタニウムの偏析を抑制する効果がある。これにより電流を流した時の不均一な局部的発熱を防止することができる。なお、 5% をこえる酸化マグネシウムの配合は、焼結体を弱める。配合される酸化マグネシウムの配合量に相当する量を酸化アルミニウムの配合量から取り除くことにより全体を 100% とするのが好ましい。炭化チタニウムおよび酸化アルミニウムにニッケルを $0.05\% \sim 7.5\%$ 程度配合するとより緻密な焼結体が得られ、得られる焼結体のもつ比抵抗の焼成温度への依存性を小さく安定化することができ、かつ、セラミックヒータとしての耐久性が向上する。ニッケルの配合についてもニッケルを配合した分酸化アルミニウムの配合量を差し引くのが好ましい。なお、酸化アルミニウムの一部を酸化マグネシウムに置換し、 0.1% 程度の炭化チタニウムに酸化マグネシウムを含有させることにより、酸化アルミニウム自体の融点は約 2050°C であ

るため、1650～1850℃の焼成温度で十分に緻密化するが、炭化チタニウムは、融点が約8140℃であるため酸化アルミニウムの複合材として焼結させても上述の温度範囲では緻密化しない。配合されたニッケルはこの炭化チタニウムの緻密化を助ける。参考までに、 $Al_2O_3-80TiO_2-Ni$ (酸化アルミニウム(70-X)%, 炭化チタニウム80%, ニッケルX%)の組と $Al_2O_3-80TiO_2-MgO-Ni$ (酸化アルミニウム(69-X)%, 炭化チタニウム80%, 酸化マグネシウム1%, ニッケルX%)の組の2組についてアルゴン雰囲気下で1770℃、2時間焼成して得られた焼結体の相対密度とニッケル配合量の関係を第1図に示す。第1図中、縦軸は相対密度(%), 横軸はNi配合量(%)を、黒丸は $Al_2O_3-80TiO_2-Ni$ 組の値を、白丸は $Al_2O_3-80TiO_2-MgO-Ni$ 組の値を示す。第1図から明らかなように、ニッケルを75%以下配合することにより得られる焼結体の相対密度が高くなっているのがわかる。なお、ニッケル配合量が75%をこえると焼結体

の表面にニッケルが浸み出して蒸発するため焼結体内に気孔が形成され、相対密度が低下した得られる焼結体の比抵抗が急に大きくなる。

ニッケル配合による得られる焼結体の比抵抗の焼成温度への依存性が小さくなる効果の例を酸化アルミニウム66.5%炭化チタニウム80%、酸化マグネシウム1%、ニッケル25%の配合割合で50℃間隔で1650℃から1850℃まで温度を変えて焼成した時の焼成温度と得られた焼結体の比抵抗とを第1表に示す。第1表より焼成温度が高い

第 1 表

焼成温度 (°C)	1650	1700	1750	1800	1850
比抵抗 (Ωcm)	88×10^{-3}	16×10^{-3}	18×10^{-3}	11×10^{-3}	75×10^{-3}

程比抵抗が小さくなる傾向は見られるが焼成温度1700℃～1800℃で比抵抗は相当に安定しているといふことができる。

ニッケル配合によるセラミックヒータとしての耐久性向上の例を第2図に示す。第2図は、 $76.5Al_2O_3-20TiO_2-MgO-25Ni$ (酸化アルミニ

ウム76.5%、炭化チタニウム20%、酸化マグネシウム1%、ニッケル25%、以下の例も同じ)の組成の焼結体(図中符号Aで示す)、 $66.5Al_2O_3-80TiO_2-1MgO-25Ni$ の焼結体(B)、 $58Al_2O_3-80TiO_2-1MgO-1Ni$ の焼結体(C)、 $47.5Al_2O_3-50TiO_2-25Ni$ の焼結体(D)、 $70Al_2O_3-30TiO_2$ の焼結体(E)、 $60Al_2O_3-40TiO_2$ の焼結体(F)、 $50Al_2O_3-50TiO_2$ の焼結体(G)および100%TiO₂の焼結体(H)の8種類の焼結体を1000℃で25時間の大気曝露を行い、その間に炭化チタニウムが炭化チタニウムに変化した酸化率と大気曝露時間の関係を示したものである。なお、試験は、試験片として5mm×5mm×5mmのものを用い、熱天秤法により重量変化を測定し、TiO₂からTi₂O₃(ルチル型)への変化として酸化率を計算したものである。なお、TiO₂の酸化はTi₂O₃(ルチル型)であることは酸化生成物のX線回折図より確認している。第2図の符号A、B、Cで示される焼結体は各々炭化チタニウムを20%、80%、および40%含む、かつニッケルを25%、25%お

よび1%含む。これらの焼結体A、BおよびCの酸化率は5時間までは増大しているが、5時間以後酸化率の増大が認められない。また符号Dで示される焼結体は炭化チタニウムを50%、ニッケルを25%含む。この焼結体Dも15時間までは酸化率の増大が認められるが、15時間以後酸化率は増大していない。これに対してニッケルを含んでいない焼結体E、F、G、Hは25時間後においても酸化率は一定にならず、酸化が進行している。これにより、ニッケルの存在により焼結体は一定時間経過後、酸化が停止することが確認された。なお、酸化による焼結体の断面積の減少は、 $(\text{抵抗}) = \frac{(\text{比抵抗}) \times (\text{長さ})}{(\text{断面積})}$ の式から明かなように抵抗変化として影響する。このため経年による酸化の増大がもたらす抵抗値変化は激しくなる。従って少なくとも20時間程度の使用で安定した生成物被膜が形成されるのが望ましい。

なお参考までに第2表に示す組成の原料粉末をボールミルで粉砕混合し、これにポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール等の有機結合剤を

加えて乾燥、造粒、整粒し、金型プレスにて圧密体を作製し、 $1770^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}$ 、アルゴンガス雰囲気中で2時間焼成して得た各焼結体の室温での抵抗を同じ第2表に示す。

第 2 表

No.	Al_2O_3 (%)	TiC(%)	MgO(%)	Ni(%)	比抵抗 ($\Omega\cdot\text{cm}$)
1	0	100	0	0	25×10^{-5}
2	20	80	0	0	17×10^{-4}
8	50	50	0	0	18×10^{-3}
4	70	30	0	0	40×10^{-3}
5	80	20	0	0	62×10^{-3}
6	82.5	17.5	0	0	51×10^{-2}
7	85	15	0	0	19×10^{-1}
8	90	10	0	0	88×10^3
9	65	30	50	0	77×10^{-3}
10	67	30	30	0	89×10^{-3}
11	67.5	30	2.5	0	88×10^{-3}
12	69	30	10	0	82×10^{-3}
18	62.5	30	0.5	0	84×10^{-3}
14	78.8	20	1.2	0	49×10^{-3}
15	12.8	80	0.2	0	18×10^{-4}
16	62.5	30	0	0.5	28×10^{-3}

て著しく安価である。本発明の代表的なセラミックヒータと従来のセラミックヒータの比抵抗、曲げ強度、熱膨張係数を第3表に示す。さらに、本発明の $68\text{Al}_2\text{O}_3-30\text{TiC}-1\text{MgO}-1\text{Ni}$ の組成をもつセラミックヒータの室温 500°C 、 1000°C における比抵抗を第4表に示す。

第 3 表

	比抵抗 ($\Omega\cdot\text{cm}$)	曲げ強度 (kg/mm^2)	熱膨張係 数 ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)
市販 SiC 発熱体	0.5~1 (at 25°C) 0.08~0.1 (at 1000°C)	5~10 (at 25°C)	4.5×10^{-6}
市販モリブデンシサイド	3×10 (at 25°C) 22×10 (at 1000°C)	45	$7 \sim 8 \times 10^{-6}$
$\text{Al}_2\text{O}_3-30\text{TiC}-1\text{MgO}-1\text{Ni}$	1.8×10^{-3}	50~55	$5.2 \sim 5.6 \times 10^{-6}$
$\text{Al}_2\text{O}_3-30\text{TiC}-1\text{MgO}-25\text{Ni}$	1.3×10^{-3}	53~60	
$\text{Al}_2\text{O}_3-40\text{TiC}-1\text{MgO}-1\text{Ni}$	5.1×10^{-4}	35~43	
$\text{Al}_2\text{O}_3-0\text{TiC}-1\text{MgO}-1\text{Ni}$	1.4×10^{-3} (at 25°C)	40~45 (at 25°C)	

No.	Al_2O_3 (%)	TiC(%)	MgO(%)	Ni(%)	比抵抗 ($\Omega\cdot\text{cm}$)
17	62.0	30	0	1.0	22×10^{-3}
18	67.5	30	0	2.5	15×10^{-3}
19	65.0	30	0	5.0	89×10^{-4}
20	62.5	30	0	7.5	47×10^{-3}
21	78.2	20	0	1.8	28×10^{-3}
22	46.8	50	0	4.2	49×10^{-4}
28	58.0	40	1	1.0	51×10^{-4}
24	56.5	40	1	2.5	86×10^{-4}
25	54.0	40	1	5.0	89×10^{-5}
26	52.5	40	2.5	5.0	80×10^{-5}
27	68.0	30	1	1.0	18×10^{-3}
28	66.5	30	1	2.5	18×10^{-3}
29	64.0	30	1	5.0	80×10^{-4}
30	78.0	20	1	1.0	14×10^{-3}
81	76.5	20	1	2.5	85×10^{-4}
82	74.0	20	1	5.0	25×10^{-4}
88	72.5	20	2.5	5.0	28×10^{-4}

本発明のセラミックヒータは使用する原料から酸化アルミニウムを主体としているため、従来のセラミックヒータである炭化珪素、ランタンクロマイド、二珪化モリブデン等の原料コストに比し

第 4 表

温度 ($^{\circ}\text{C}$)	室温	500	1000
比抵抗 ($\Omega\cdot\text{cm}$)	1.8×10^{-3}	2.6×10^{-3}	8.4×10^{-3}

本発明のセラミックヒータにおいて、その焼結性あるいは耐酸化性を高めてより長寿命の低コストセラミックヒータを得るために、他の添加物、例えば窒化チタニウム、クロム、クロムカーバイド等を配合することは特に制限しない。

また製造において、雰囲気による焼成のみを説明したが焼結性を高めるため高温高圧のホットプレスでセラミックヒータを製造することもできる。一例として $\text{Al}_2\text{O}_3-30\text{TiC}-1\text{MgO}-x\text{Ni}$ の組成で圧力 $250\text{kg}/\text{cm}^2$ 温度 1650°C 、20分間のホットプレスで製造したセラミックヒータの比抵抗を第5表に示す。

第 0 表

Ni 量	0	0.5	1.0	2.5	5.0	7.5
比抵抗 $\Omega \cdot \text{cm}$	1.1×10^{-3}	8.5×10^{-4}	6.2×10^{-4}	4.5×10^{-4}	1.1×10^{-4}	8.7×10^{-5}

4. 図面の簡単な説明

第1図は酸化アルミニウム-炭化チタニウム-ニッケル組成の焼結体のニッケル配合量と焼結体の相対密度との関係を示す線図、第2図は炭化チタニウムを含む6種類の焼結体の1000℃大気曝露時間と炭化チタニウムから酸化チタニウムへの酸化率の関係を示す線図である。

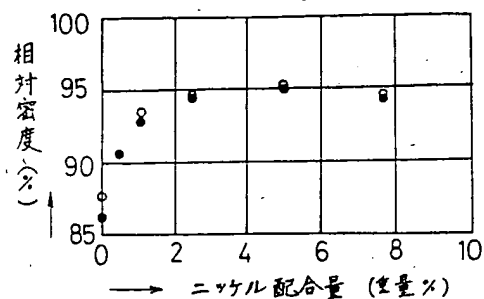
特許出願人

日本電装株式会社

代理人

井 堀 士 大 川 宏

第 1 図



第 2 図

